

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Melanie KLASEN-MEMMER et al.

Serial No. :

Filed : July 3, 2003

For : LIQUID-CRYSTALLINE MEDIUM

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

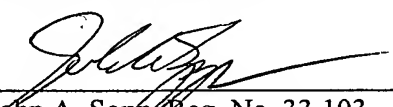
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
GERMANY	102 30 597.8	7/6/02

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
John A. Sopp, Reg. No. 33,103  
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza I  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: MERCK-2718

Date: July 3, 2003  
K:\Merck\2718\Submission of Priority Documents.doc

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 30 597.8

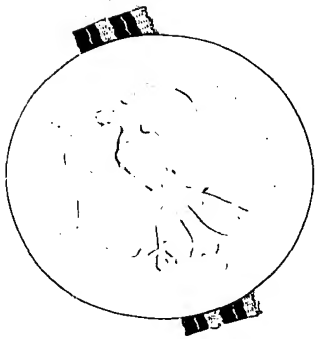
**Anmeldetag:** 06. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE


**Bezeichnung:** Flüssigkristallines Medium

**IPC:** C 09 K, G 02 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**



München, den 10. Juni 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag



Hof

**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung**

**64271 D a r m s t a d t**

## **Flüssigkristallines Medium**

### Flüssigkristallines Medium

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie enthaltend eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen, sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen, insbesondere für Anzeigen beruhend auf dem DAP- (Deformation aufgerichteter Phasen), ECB- (electrically controlled birefringence), CSH- (colour super homeotropic) oder VA-Effekt (vertically aligned) wie z.B. MVA- (multidomain vertically aligned) oder PVA-Effekt (patterned vertically aligned).

Das Prinzip der elektrisch kontrollierten Doppelbrechung, der ECB- oder auch DAP-Effekt ("Deformation aufgerichteter Phasen") wurde erstmals 1971 beschrieben (M. F. Schieckel and K. Fahrenschon, "Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields", Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912). Es folgten Arbeiten von J. F. Kahn (Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193) und G. Labrunie und J. Robert (J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869).

Die Arbeiten von J. Robert und F. Clerc (SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30), J. Duchene (Displays 7 (1986), 3) und H. Schad (SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244) haben gezeigt, daß flüssigkristalline Phasen hohe Werte für das Verhältnis der elastischen Konstanten  $K_{33}/K_{11}$ , hohe Werte für die optische Anisotropie  $\Delta n$  und Werte für die dielektrische (DK-) Anisotropie  $\Delta \epsilon$  von etwa -0,5 bis etwa -5 aufweisen müssen, um für hochinformativ Anzeigeelemente basierend auf dem ECB-Effekt eingesetzt werden zu können. Auf dem ECB-Effekt basierende elektrooptische Anzeigeelemente weisen im ausgeschalteten Zustand eine homöotrope oder vertikale Randorientierung, d.h. eine Orientierung weitgehend senkrecht zu den Elektrodenoberflächen, auf.

Neuere Arten von ECB-Anzeigen mit homöotroper Randorientierung sind solche basierend auf dem CSH-, oder VA- (vertically aligned) Effekt, wobei letzterer auch unter den Begriffen VAN- (vertically aligned nematic) und VAC- (vertically aligned cholesteric) Effekt bekannt ist. CSH-Anzeigen sind

bekannt unter anderem aus H.Hirai, Japan Displays 89 Digest, 184 (1989), J.F. Clerc et al., Japan Displays 89 Digest, 188 (1989) und J.F. Clerc, SID 91 Digest, 758 (1991). VA-Anzeigen wurden u.a. in S. Yamauchi et al., SID Digest of Technical Papers, S. 378ff (1989), VAC-Anzeigen in K.A. Crabdall et al., Appl.Phys.Lett. 65, 4 (1994) beschrieben.

Die neueren VA-Anzeigen enthalten wie die bereits früher bekannten ECB-Anzeigen eine Schicht eines flüssigkristallinen Mediums zwischen zwei transparenten Elektroden, wobei das Flüssigkristallmedium einen negativen Wert der DK-Anisotropie  $\Delta\epsilon$  aufweist. Die Moleküle dieser Flüssigkristallschicht sind im ausgeschalteten Zustand homöotrop oder gekippt (engl.: "tilted") homöotrop orientiert. Aufgrund der negativen DK-Anisotropie findet im eingeschalteten Zustand eine Umorientierung der Flüssigkristallmoleküle parallel zu den Elektrodenflächen statt.

Im Gegensatz zu den herkömmlichen ECB-Anzeigen, in denen die Flüssigkristallmoleküle im eingeschalteten Zustand eine parallele Orientierung mit einer über die ganze Flüssigkristallzelle einheitlichen Vorzugsrichtung aufweisen, ist in den VA- und VAC-Anzeigen diese einheitliche parallele Ausrichtung üblicherweise nur auf kleine Domänen innerhalb der Zelle beschränkt. Zwischen diesen Domänen, auch als Tilt-Domänen (engl.: tilt domains) bezeichnet, existieren Disklinationen.

Als Folge hiervon weisen VA-Anzeigen verglichen mit den herkömmlichen ECB-Anzeigen eine größere Blickwinkelunabhängigkeit des Kontrastes und der Graustufen auf. Außerdem sind solche Anzeigen einfacher herzustellen, da eine zusätzliche Behandlung der Elektrodenoberfläche zur einheitlichen Orientierung der Moleküle im eingeschalteten Zustand, wie z.B. durch Reiben, nicht mehr notwendig ist.

Im Unterschied zu den VA-Anzeigen enthalten die Flüssigkristallmedien in VAC-Anzeigen noch zusätzlich eine oder mehrere chirale Verbindungen, wie z.B. chirale Dotierstoffe, die im eingeschalteten Zustand eine helikale Verdrillung der Flüssigkristallmoleküle in der Flüssigkristallschicht um einen Winkel zwischen 0 und 360 ° bewirken. Der Verdrillungswinkel beträgt dabei im bevorzugten Fall etwa 90 °.

Für Anzeigen mit vertikaler Randorientierung wurde außerdem die Verwendung von Kompensatoren, wie z.B. optisch uniaxial negative Kompensationsfilme, vorgeschlagen, um eine unerwünschte  
5 Lichtdurchlässigkeit des Anzeige im ausgeschalteten Zustand unter schrägem Beobachtungswinkel zu kompensieren.

Außerdem ist es möglich, durch eine spezielle Ausgestaltung der Elektroden die Vorzugsrichtung des Kipp- oder Tiltwinkels zu kontrollieren,  
10 ohne daß eine zusätzliche Oberflächenbehandlung der Elektroden, wie etwa durch eine Orientierungsschicht, nötig wäre. Eine CSH-Anzeige dieses Typs wird beispielsweise in Yamamoto et al., SID 91 Digest, 762 (1991) beschrieben.

15 Die oben beschriebenen Anzeigen können vom Aktivmatrix- oder Passivmatrix-(Multiplex-)Typ sein. So wurden beispielsweise ECB- und VA-Anzeigen beschrieben, die als Aktivmatrix- oder Multiplex-Anzeigen betrieben werden, während CSH-Anzeigen üblicherweise als Multiplex-Flüssigkristall-Anzeigen (MFK) betrieben werden.

20 Obwohl die oben beschriebenen VA-Anzeigen, in denen flüssigkristalline Medien mit negativer dielektrischer Anisotropie verwendet werden, relativ kurze Schaltzeiten aufweisen, besteht die Notwendigkeit zu einer weiteren Verkürzung, insbesondere der Graustufenschaltzeiten. Von der  
25 Flüssigkristallseite kann hierzu hauptsächlich ein Beitrag durch die Erniedrigung der Rotationsviskosität der FK-Mischungen geleistet werden.

Ein weiteres Problem der VA-Technologie besteht darin, ein "kontrolliertes" Schalten zu erreichen, um das Entstehen störender Disklinationslinien zu  
30 vermeiden. Hierzu sind spezielle Techniken notwendig, da durch die verwendeten Orientierungsschichten (zur Orientierung der FK-Moleküle), die üblicherweise Polyimide enthalten, nahezu keine Vorzugsorientierung der FK-Moleküle (sog. "Pretilt") erzeugt werden kann. Beispielsweise wird beim sog. MVA-mode durch Hinzufügen sog. "Protrusions" in der Zelle den  
35 Molekülen ein bestimmter Pretilt zugewiesen, oder es wird der sog. "Fringe Field Effekt" ausgenutzt wie etwa beim PVA-mode.

5 MVA-Anzeigen werden beispielsweise beschrieben in A. Takeda, S. Kataoka, T. Sasaki, H. Chida, H. Tsuda, K. Ohmuro, Y. Koike, T. Sasabayashi and K. Okamoto, "A Super-High-Image-Quality Multi-Domain Vertical Alignment LCD by New Rubbing-Less Technology", SID '98 Digest, pp. 1077-1080, 1998.

10 PVA-Anzeigen werden beispielsweise beschrieben in K. H. Kim, K. Lee, S. B. Park, J. K. Song, S. Kim and J. H. Souk, "Domain Divided Vertical Alignment Mode with Optimized Fringe Field Effect", Proceedings of the International Display Research Conference (Asia Display 1998), pp. 38

15 Eine neue Technik wird z.B. in EP 1 170 626(A2) oder US 5,963,290 beschrieben: Durch Polymerisieren von polymerisierbaren mesogenen oder flüssigkristallinen Verbindungen, auch als "reaktive Mesogene" (RM) bezeichnet, die der Flüssigkristallmischung in kleinen Mengen zugefügt werden, kann ein bestimmter Pretilt-Winkel eingestellt werden.

20 Es hat sich jedoch gezeigt, daß mit den bisher zur Verfügung stehenden FK-Materialien noch keine ausreichende Optimierung der elektrooptischen Eigenschaften von VA-Anzeigen möglich ist.

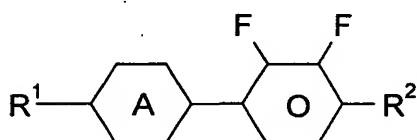
25 Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen, insbesondere vom ECB-, VA-, MVA-, PVA- und CSH-Typ mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die eine Vielzahl von Graustufen, hohen Kontrast und weiten Blickwinkel ermöglichen, niedrige Werte der "voltage holding ratio" (HR) nach UV-Belastung aufweisen und die oben  
30 beschriebenen Nachteile nicht oder nur in geringem Maße zeigen.

35 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, MFK-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße aufweisen, die Einstellung eines Pretilt-Winkels ermöglichen und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände, niedrige Schwellenspannungen und niedrige Schaltzeiten besitzen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in FK-Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet.

5 Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es

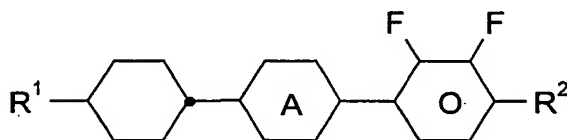
10 eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



I

15

eine oder mehrere Verbindungen der Formel II



II

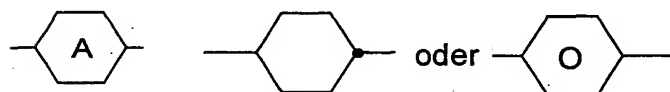
20

sowie eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen enthält,

25

worin

30  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-CO-$ ,  $-OCO-$  oder  $-COO-$  so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,



35

bedeuten.

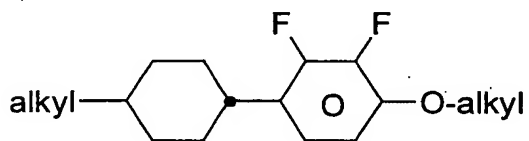


Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektrooptische Anzeige mit einer Aktivmatrix-Addressierung, insbesondere eine Anzeige basierend auf dem DAP-, ECB-, VA-, MVA-, PVA-, oder CSH-Effekt, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1 enthält.

In den Verbindungen der Formel I und II ist  $R^1$  vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder n-Pentyl.  $R^2$  ist vorzugsweise geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder n-Butoxy.

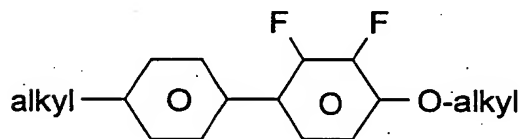
Die Verbindungen der Formel I und II sind vorzugsweise ausgewählt aus den folgenden Formeln:

15



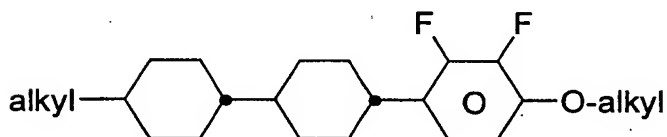
Ia

20



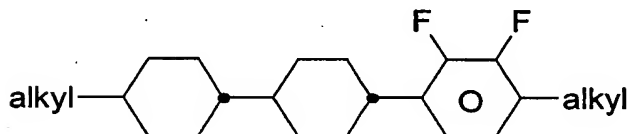
Ib

25



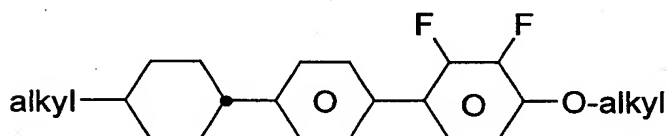
IIa

30

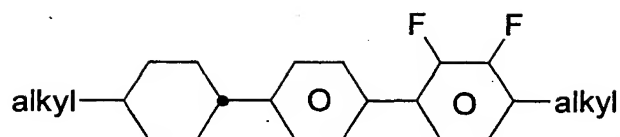


IIb

35



IIc



IId

5 worin alkyl C<sub>1-6</sub>-alkyl bedeutet.

Die polymerisierbaren Verbindungen sind vorzugsweise reaktive Mesogene (RM) ausgewählt aus Formel I\*:

10  $P^1-Sp^1-X^1-A^1-(Z^1-A^2)_n-R$  I\*

worin

15 R H, F, Cl, CN, SCN, SF<sub>5</sub>H, NO<sub>2</sub>, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CH=CH-, -CO-, -OCO-, -COO-, -O-COO-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder -X<sup>2</sup>-  
20 Sp<sup>2</sup>-P<sup>2</sup>,

P und P<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe,

25 Sp<sup>1</sup> und Sp<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander eine Abstandhaltergruppe oder eine Einfachbindung,

30 X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -CO-NR<sup>0</sup>-, -NR<sup>0</sup>-CO-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -SCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>S-, -CH=CH-COO-, -OOC-CH=CH- oder eine Einfachbindung,

35 A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein

5 können, 1,4-Cyclohexenyl, 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octyl, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl oder Indan-2,5-diyl, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch L ein- oder mehrfach substituiert sein können,

10 L F, Cl, CN oder Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylcarbonoxy mit 1 bis 7 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können,

15 Z<sup>1</sup> -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -SCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>S-, -CF<sub>2</sub>O-, -OCF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>S-, -SCF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, CR<sup>0</sup>R<sup>00</sup> oder eine Einfachbindung, und

R<sup>0</sup> und R<sup>00</sup> jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

20 n 0, 1 oder 2

bedeuten.

25 R ist vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen oder -X<sup>2</sup>-Sp<sup>2</sup>-P<sup>2</sup>, besonders bevorzugt -X<sup>2</sup>-Sp<sup>2</sup>-P<sup>2</sup>.

P<sup>1</sup> und P<sup>2</sup> bedeuten vorzugsweise Acrylat, Methacrylat, Vinyl, Vinyloxy, Propenylether oder Epoxy, insbesondere Acrylat oder Methacrylat.

30 Geeignete Abstandshaltergruppen Sp<sup>1</sup> und Sp<sup>2</sup> (engl. "spacer") sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Sp<sup>1</sup> und Sp<sup>2</sup> bedeuten vorzugsweise geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8-Atomen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I\*, worin Sp<sup>1</sup>-X<sup>1</sup> und Sp<sup>2</sup>-X<sup>2</sup> eine Einfachbindung bedeuten.

35

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> bedeuten vorzugsweise 1,4-Cyclohexylen oder unsubstituiertes oder durch L ein- oder mehrfach substituiertes 1,4-Phenylene oder Naphthalin-2,6-diyl.

5 L ist vorzugsweise F, Cl, CN, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, COCH<sub>3</sub>, COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, COOCH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub> oder OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, insbesondere F, Cl, CN, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub> oder OCF<sub>3</sub>, besonders bevorzugt F, Cl, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> oder COCH<sub>3</sub>.

10 Z ist vorzugsweise -COO-, -OCO- oder eine Einfachbindung, ferner CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>) oder C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Besonders bevorzugt sind polymerisierbare Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Formeln:

15



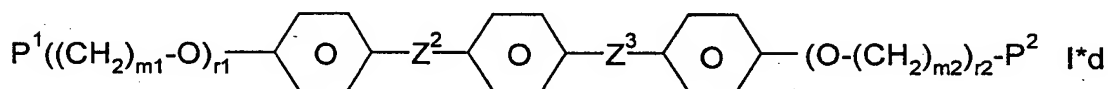
20



25

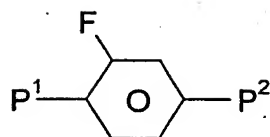


30



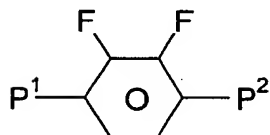
35





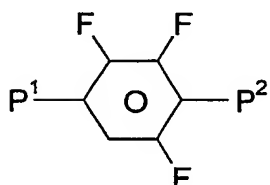
I\*f

5



I\*g

10



I\*h

- 15 worin P<sup>1</sup> und P<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung besitzen und vorzugsweise Acrylat oder Methacrylat bedeuten, Z<sup>2</sup> und Z<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander eine der für Z<sup>1</sup> angegebenen Bedeutungen besitzen und vorzugsweise -COO- oder -OCO bedeuten, m1 und m2 jeweils unabhängig voneinander 1 bis 8 bedeuten, r1 und r2 jeweils
- 20 unabhängig voneinander 0 oder 1, vorzugsweise 0 bedeuten, und R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> jeweils unabhängig voneinander H oder CH<sub>3</sub> bedeuten.

Die Phenylringe in Formel I\*a bis I\*e können auch in 2-, 3- und/oder 5-Position durch L wie oben definiert substituiert sein.

25

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I\*a, I\*b, I\*c und I\*e, insbesondere worin P<sup>1</sup> und P<sup>2</sup> Acrylat oder Methacrylat bedeuten.

30

Die polymerisierbaren Verbindungen werden vorzugsweise durch Photopolymerisation, z.B. durch UV-Bestrahlung in Gegenwart eines geeigneten Initiators polymerisiert. Geeignete Bedingungen für die Polymerisation sowie geeignete Arten und Mengen der Initiatoren sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Für radikalische Polymerisation eignen sich z.B. die kommerziell erhältlichen

35 Photoinitiatoren Irgacure651®, Irgacure184®, oder Darocure1173® (Ciba Geigy AG). Die polymerisierbaren Verbindungen enthalten vorzugsweise

0,1 bis 5 %, insbesondere 1 bis 3 Gew. % eines oder mehrerer Photoinitiatoren.

Die Kombination von Verbindungen der Formel I und II mit polymerisierbaren Verbindungen, insbesondere solchen der Formel I\*, bewirkt in den erfindungsgemäßen Medien niedrige Schwellenspannungen, niedrige Rotationsviskositäten und sehr gute Tieftemperaturstabilitäten bei gleichbleibend hohen Klärpunkten und hohen HR-Werten, und erlaubt die Einstellung eines Pretilt-Winkels in VA-Anzeigen. Insbesondere zeigen die FK-Medien in VA-Anzeigen im Vergleich zu den Medien aus dem Stand der Technik deutlich verringerte Schaltzeiten, insbesondere auch der Graustufenschaltzeiten.

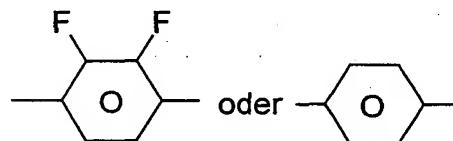
Einige bevorzugte Ausführungsformen werden im folgenden genannt:

- a) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel III enthält:



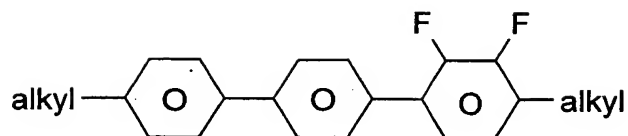
III

worin  $R^3$  und  $R^4$  jeweils unabhängig voneinander eine der für  $R^1$  in Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen und

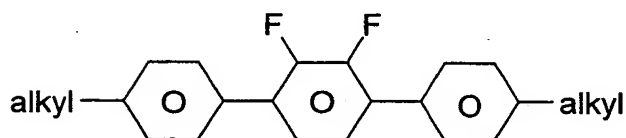


bedeuten.

Die Verbindungen der Formel III sind vorzugsweise ausgewählt aus den folgenden Formeln



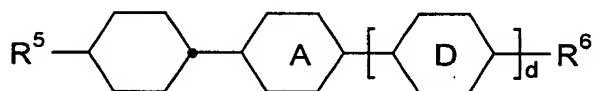
IIIa



IIIb

worin alkyl C<sub>1-6</sub>-alkyl bedeutet.

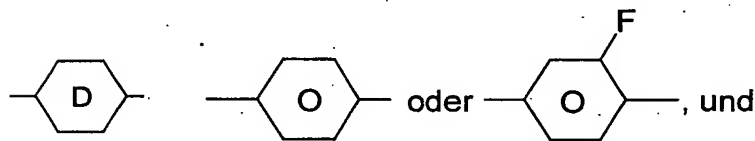
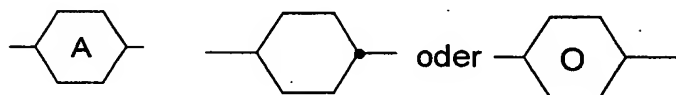
- b) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV enthält:



IV

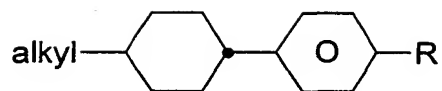
worin

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander eine der für R<sup>1</sup> in Formel I angegebenen Bedeutungen haben,



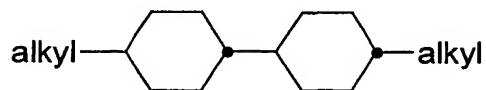
d 0 oder 1 bedeuten.

Die Verbindungen der Formel IV sind vorzugsweise ausgewählt aus den folgenden Formeln:

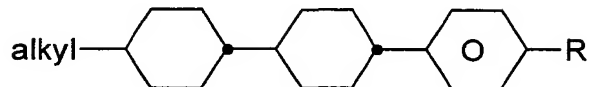


IVa

5

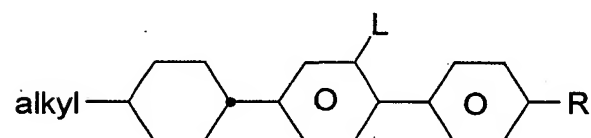


IVb



IVc

10



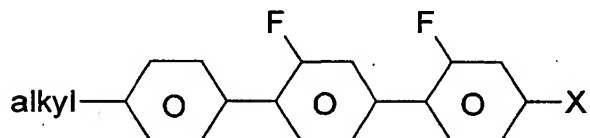
IVd

15

worin alkyl C<sub>1-6</sub>-alkyl, R C<sub>1-6</sub>-alkyl oder -alkoxy und L H oder F bedeuten.

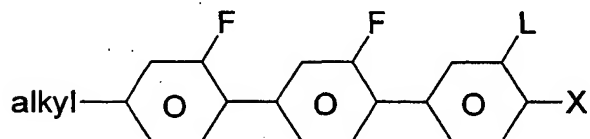
- c) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Formeln Va bis Vd enthält:

20



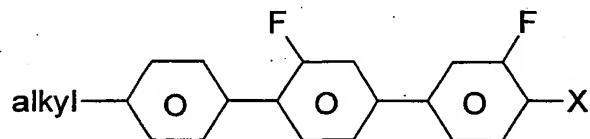
Va

25



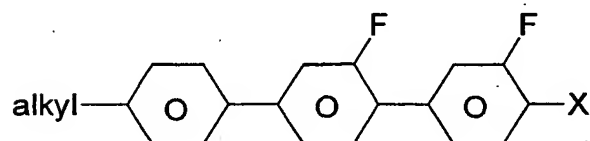
Vb

30



Vc

35



Vd



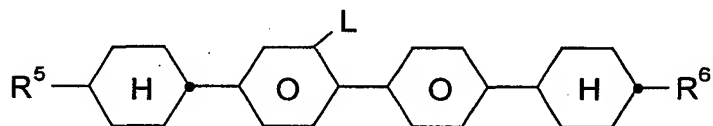
worin alkyl C<sub>1-6</sub>-alkyl, L H oder F und X F oder Cl bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Va, worin X F bedeutet.

5

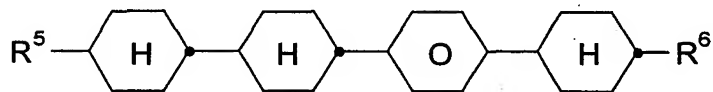
- d) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Formeln VIa und VIb enthält:

10



VIa

15



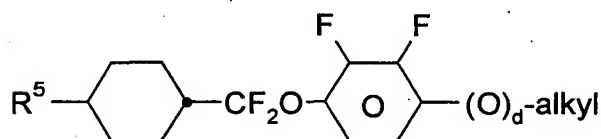
VIb

20

worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander eine der für R<sup>1</sup> in Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen und L H oder F bedeutet. R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind in diesen Verbindungen besonders bevorzugt C<sub>1-6</sub>-alkyl oder -alkoxy.

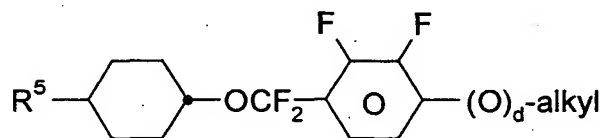
- e) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Formeln enthält:

25



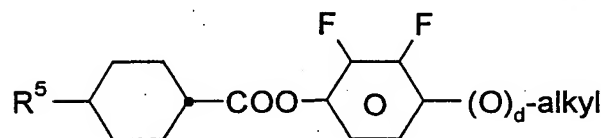
VIIa

30

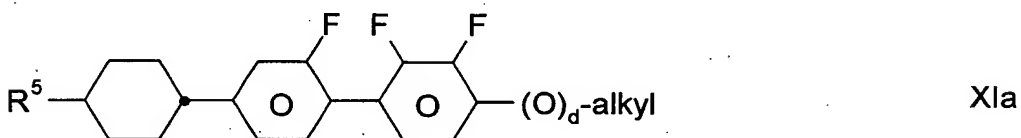
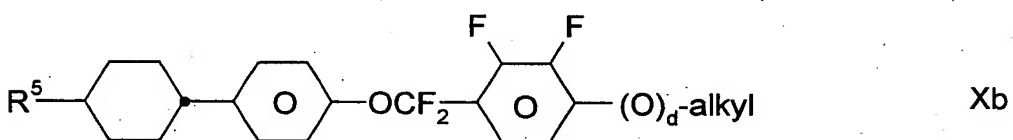
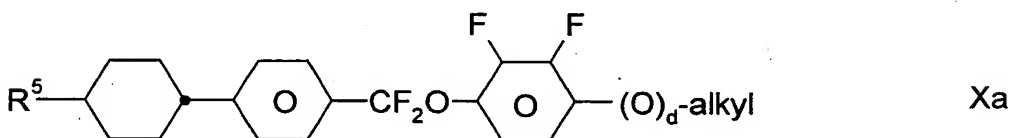
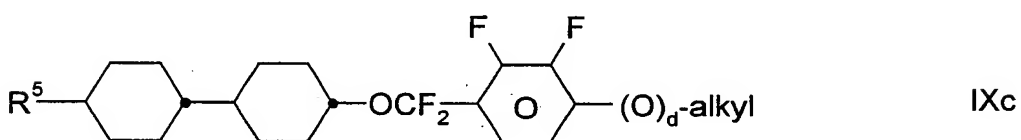
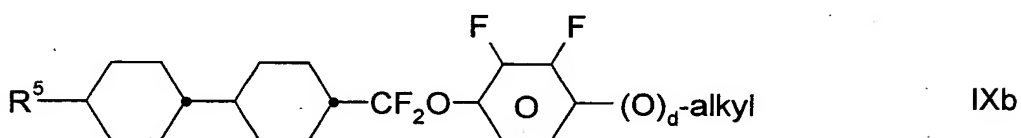
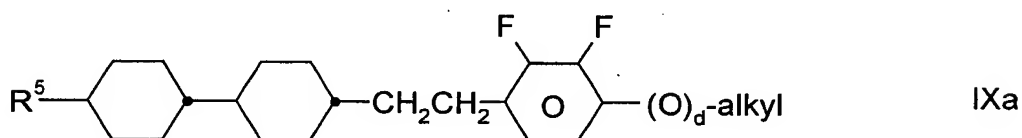
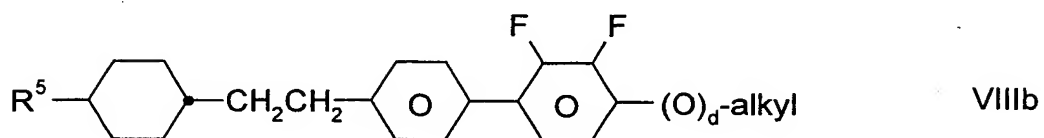
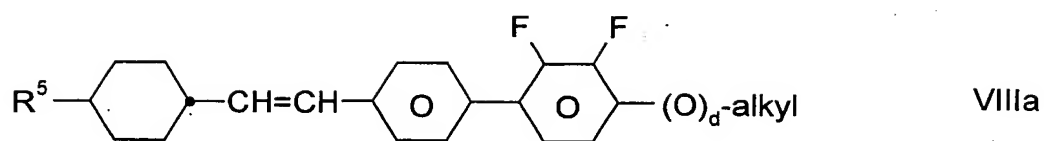


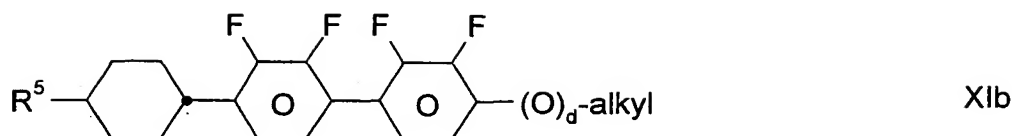
VIIb

35

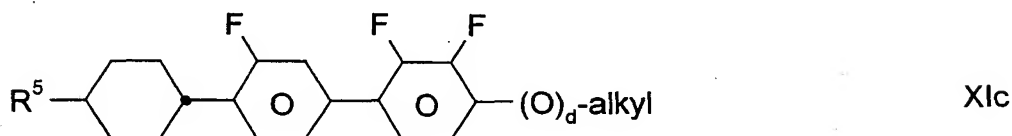


VIIc





5



10

worin  $R^5$  und alkyl die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und  $d$  0 oder 1 bedeutet.  $R^5$  ist in diesen Verbindungen besonders bevorzugt  $C_{1-6}$ -alkyl oder -alkoxy,  $d$  ist vorzugsweise 1. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel VIIc, IXb und Xb.

15

- f) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel XII enthält:

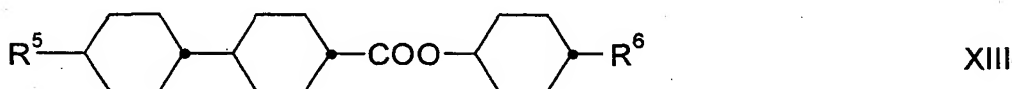


20

worin  $R^5$  und  $R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten.

25

- g) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel XIII enthält:



30

worin  $R^5$  und  $R^6$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten.

35

- h) Medium, welches 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 Verbindungen der Formel I, 1 bis 6, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4 Verbindungen der

Formel II und 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 polymerisierbare Verbindungen enthält.

- 5 i) Medium, welches im wesentlichen aus 1 bis 4 Verbindungen der Formel I, 1 bis 6 Verbindungen der Formel II, 1 bis 5 Verbindungen der Formel IV und 1 oder 2 polymerisierbaren Verbindungen besteht.
- 10 k) Medium, welches 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 polymerisierbare Verbindungen der Formel I\*, insbesondere I\*a, I\*b oder I\*c enthält.
- 15 l) Medium, worin der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 5 bis 60 %, vorzugsweise 10 bis 40 % beträgt. Der Gehalt der einzelnen Verbindungen der Formel I beträgt vorzugsweise jeweils 2 bis 20 %.
- 20 m) Medium, worin der Anteil an Verbindungen der Formel II im Gesamtgemisch 10 bis 70 %, vorzugsweise 15 bis 60 % beträgt. Der Gehalt der einzelnen Verbindungen der Formel II beträgt vorzugsweise jeweils 2 bis 16 %.
- 25 n) Medium, worin der Anteil an Verbindungen der Formel III im Gesamtgemisch 2 bis 60 %, vorzugsweise 5 bis 50 % beträgt. Der Gehalt der einzelnen Verbindungen der Formel III beträgt vorzugsweise jeweils 2 bis 15 %.
- 30 o) Medium, worin der Anteil an Verbindungen der Formel IV und XIII im Gesamtgemisch 5 bis 70 %, vorzugsweise 10 bis 60 % beträgt.
- 35 p) Medium, worin der Anteil an polymerisierbaren Verbindungen im Gesamtgemisch 0.05 bis 10 %, vorzugsweise 0.1 bis 1 % beträgt.
- q) Medium, welches im wesentlichen aus  
15-40 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I,  
20-60 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel II,

20-50 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel IV, und  
0.1-2 % einer oder mehrerer polymerisierbarer Verbindungen der  
5 Formel I\*

besteht.

Vorzugsweise weist die Flüssigkristallmischung einen nematischen  
10 Phasenbereich von mindestens 80 K, besonders bevorzugt von  
mindestens 100 K und eine Rotationsviskosität von nicht mehr als 250,  
vorzugsweise nicht mehr als 200 mPa·s auf.

Die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung weist eine dielektrische  
15 Anisotropie  $\Delta\epsilon$  von etwa -0,5 bis -7,5, insbesondere von etwa -2,8 bis -5,5  
bei 20 °C und 1 kHz auf.

Die Doppelbrechung  $\Delta n$  in der Flüssigkristallmischung liegt vorzugsweise  
20 unter 0,15, insbesondere zwischen 0,06 und 0,14, besonders bevorzugt  
zwischen 0,07 und 0,12.

Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der  
Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0-15  
Gew.-% pleochroitische Farbstoffe zugesetzt werden, ferner Leitsalze,  
25 vorzugsweise Ethyl-dimethyldodecylammonium-4-hexoxybenzoat,  
Tetrabutylammoniumtetraphenylborat oder Komplexsalze von  
Kronenethern (vgl. z.B. Haller et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 24, 249-258  
(1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, oder Substanzen zur  
Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der  
30 Orientierung der nematischen Phasen. Derartige Substanzen sind z.B. in  
DE-A 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430  
und 28 53 728 beschrieben.

Die einzelnen Komponenten der Formel I-XIII und I\* der  
35 erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen sind entweder bekannt,  
oder ihre Herstellungsweisen sind für den einschlägigen Fachmann aus

dem Stand der Technik ohne weiteres abzuleiten, da sie auf in der Literatur beschriebenen Standardverfahren basieren.

5 Entsprechende Verbindungen der Formel I und II werden beispielsweise in EP 0 364 538 beschrieben.

Entsprechende Verbindungen der Formel IV werden beispielsweise in EP 0 122 389, DE 26 36 684 und DE 33 21 373 beschrieben.

10 Neben den Verbindungen der Formeln I-XIII können auch noch andere Bestandteile zugegen sein, z.B. in einer Menge von bis zu 45 Gew.-% der Gesamtmischung, vorzugsweise jedoch bis zu maximal 35 Gew.-%, insbesondere bis zu maximal 10 Gew.-%.

15 Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenyl oder -cyclohexylester,  
20 Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbiphenyle oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

25 Die wichtigsten als Bestandteile derartiger Flüssigkristallmischungen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel XIV charakterisieren

30  $R^8-L-G-E-R^9$  XIV

worin

35 L und E jeweils ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und

Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituierten Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,

5

G      -CH=CH-      -N(O)=N-  
          -CH-CQ-      -CH=N(O)-  
          -C≡C-      -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-  
          -CO-O-      -CH<sub>2</sub>-O-  
          -CO-S-      -CH<sub>2</sub>-S-  
          -CH=N-      -COO-Phe-COO-  
          oder eine C-C-Einfachbindung,

10

Q      Halogen, vorzugsweise Chlor, oder CN, und

15

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 C-Atomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, F, Cl oder Br

20

bedeuten.

Bei den meisten dieser Verbindungen sind R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden herstellbar.

25

30

Es versteht sich für den Fachmann von selbst, daß die erfindungsgemäße FK-Mischung auch Verbindungen enthalten kann, worin beispielsweise H, N, O, Cl, F durch die entsprechenden Isotope ersetzt sind.

35

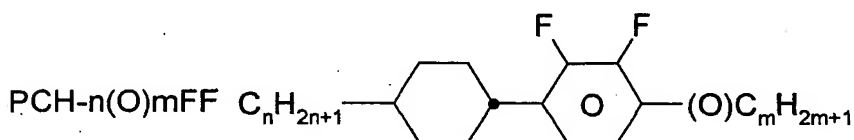
Der Aufbau der erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigen entspricht der üblichen Geometrie, wie sie z.B. in EP-A 0 240 379 beschrieben wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent, sofern nicht anders angegeben; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

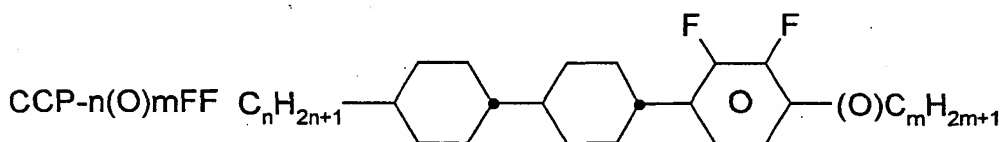
5

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

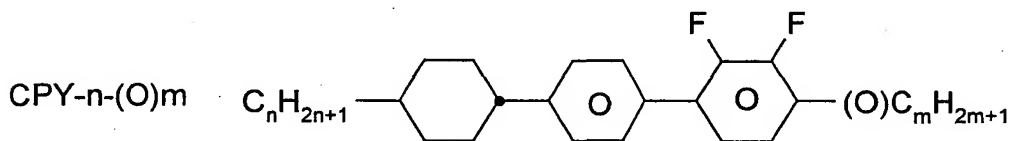
10



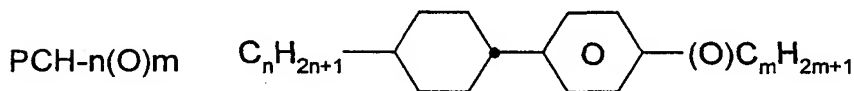
15



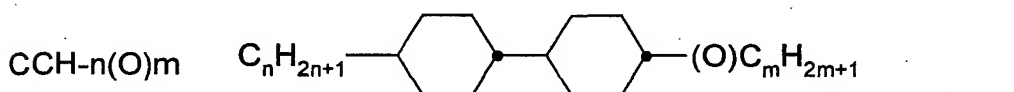
20



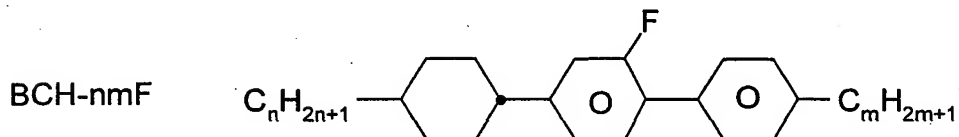
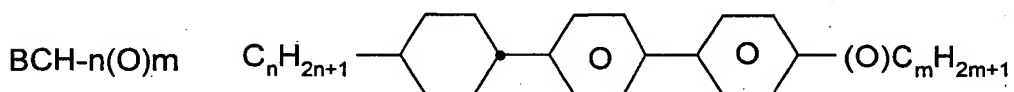
25



30



35



Weiterhin bedeuten:



	Kp	Klärpunkt [°C]
	$\Delta n$	optische Anisotropie (Doppelbrechung) bei 20 °C und 589 nm
5	$\Delta \epsilon$	dielektrische Anisotropie bei 20 °C und 1 kHz
	$\epsilon_{  }$	Dielektrizitätskonstante parallel zum Direktor bei 20 °C und 1 kHz
10	$K_3/K_1$	Verhältnis der elastischen Konstanten $K_3$ und $K_1$
	$\gamma_1$	Rotationsviskosität [mPa's] (bei 20 °C, sofern nicht anders angegeben)
15	$V_0$	kapazitive Schwellenspannung [V]
	$\tau$	Schaltzeit in msec

Die zur Messung der kapazitiven Schwellenspannung verwendete Anzeige weist zwei planparallele Trägerplatten im Abstand von 20  $\mu\text{m}$  und Elektrodenschichten mit darüberliegenden Orientierungsschichten aus geriebenem Polyimid auf den Innenseiten der Trägerplatten auf, welche eine homöotrope Randorientierung der Flüssigkristallmoleküle bewirken.

Die polymerisierbaren Verbindungen werden in der Anzeige durch UV-Bestrahlung mit einer Stärke von 28  $\text{mW}/\text{cm}^2$  und einer Dauer von ca. 2 Minuten polymerisiert, wobei gleichzeitig eine Spannung von 10 V an die Anzeige gelegt wird.

Die elektrooptischen Messungen werden bei transmissiver Beleuchtung (DMS 703 Meßsystem) bei 20° C vorgenommen.

Beispiel 1

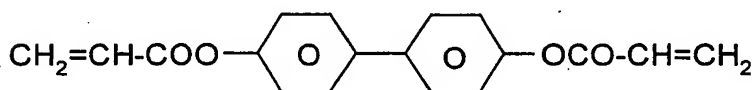
Die nematische Flüssigkristallmischung N1 wird wie folgt formuliert

5	PCH-302FF	16.00 %	Kp.	+ 71,0
	PCH-502FF	14.00 %	$\Delta n$	0,0822
	CCP-302FF	12.00 %	$\Delta \epsilon$	- 3,8
	CCP-502FF	11.00 %	$\epsilon_{  }$	3,6
	CCP-21FF	9.00 %	$K_3/K_1$	1,15
10	CCP-31FF	8.00 %	$\gamma_1$	133
	CCH-34	8.00 %	$V_0$	2,10
	CCH-35	9.00 %		
	PCH-53	7.00 %		
	PCH-301	6.00 %		

Die polymerisierbaren Verbindungen A und B werden mit jeweils 2,1 % des UV-Photoinitiators Irgacure 651 (kommerziell erhältlich von Ciba AG) verschmolzen. Durch Zugabe von 0,5 % dieser Schmelze zu N1 werden die Mischungen P1A und P1B formuliert:

20		N1	A	B	Irg 651
	P1A	99,5 %	0,49 %	-	0,01 %
	P1B	99,5 %	-	0,49 %	0,01 %

25



A

30



B

VA-Standardanzeigen werden mit den Mischungen N1, P1A und P1B befüllt und der Tiltwinkel, die "voltage holding ratio" (HR) vor und nach UV-Bestrahlung gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 dargestellt.

35

**Tabelle 1: HR und Tiltwinkel der Mischungen N1, P1A, P1B vor und nach UV-Bestrahlung**

	VHR (5min/100°C)		tilt [°] bei verschiedenen Spannungen nach 2 min UV mit 28 mW/cm <sup>2</sup>			
	vor UV	nach 2 min UV 28 mW/cm <sup>2</sup>	0V	2.5V	5V	10V
N1	93,6	94,4	89,9	89,9	89,9	89,9
P1A	93,7	92,9	89,8	87,5	83,5	82,0
P1B	93,1	94,1	89,6	88,1	84,9	81,5

Nach der Polymerisation ist in den Mischungen P1A und P1B im Vergleich zu N1 abhängig von der während der Polymerisation angelegten Spannung eine deutliche Abweichung des Tiltwinkels von vorher ~89-90° erreicht worden (Einstellung eines Pretilt-Winkels). Tabelle 1 zeigt weiterhin, daß die Holding Ratio-Werte von P1A und P1B durch das Hinzufügen der polymerisierbaren Verbindung A und B im Vergleich zur Mischung N1 ohne polymerisierbaren Verbindung nicht erniedrigt werden.

### Beispiel 2

Die nematischen Flüssigkristallmischungen N2, N3 und N4 werden wie folgt formuliert

#### N2:

PCH-302FF	12.00 %	Kp.	+ 90,0
PCH-502FF	12.00 %	$\Delta n$	0,0830
CCP-302FF	14.00 %	$\Delta \epsilon$	- 4,2
CCP-502FF	13.00 %	$\epsilon_{  }$	3,6
CCP-21FF	13.00 %	$K_3/K_1$	1,08
CCP-31FF	12.00 %	$\gamma_1$	186
CCH-34	6.00 %	$V_0$	2,17
CCH-35	6.00 %		
CCH-303	8.00 %		
CCH-501	4.00 %		

N3:

5	PCH-302FF	12.00 %	Kp.	+ 79,5
	PCH-502FF	13.00 %	$\Delta n$	0,0996
	CCP-302FF	11.00 %	$\Delta \varepsilon$	- 3,1
	CCP-502FF	10.00 %	$\varepsilon_{  }$	3,5
	CCP-21FF	9.00 %	$K_3/K_1$	1,13
10	BCH-32	6.00 %	$\gamma_1$	148
	BCH-52	4.00 %	$V_0$	2,45
	BCH-32F	6.00 %		
	CCH-34	6.00 %		
	CCH-35	6.00 %		
	PCH-302	17.00 %		

15 N4:

20	PCH-304FF	16.00 %	Kp.	+ 70,0
	PCH-502FF	16.00 %	$\Delta n$	0,1023
	CCP-302FF	13.00 %	$\Delta \varepsilon$	- 4,8
	CCP-502FF	3.00 %	$\varepsilon_{  }$	4,0
	CPY-2-O2	13.00 %	$K_3/K_1$	1,15
25	CPY-3-O2	11.50 %	$\gamma_1$	166
	CCH-35	8.50 %	$V_0$	1,83
	PCH-301	14.00 %		
	CCH-501	5.00 %		

Die polymerisierbare Verbindung A wird mit 2,1 % Irgacure 651 verschmolzen. Durch Zugabe von 0,5 % dieser Schmelze zu N2-N4 werden die Mischungen P2-P4 formuliert:

30		N2	N3	N4	A	Irg 651
	P2	99,5 %	-	-	0,49 %	0,01 %
	P3	-	99,5 %	-	0,49 %	0,01 %
	P4	-	-	99,5 %	0,49 %	0,01 %

VA-Standardanzeigen werden mit den Mischungen N1, P1A und P1B aus Beispiel 1 und den Mischungen N2-N4 und P2-P4 befüllt und deren elektrooptische Eigenschaften gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 dargestellt.

5 **Tabelle 2: Elektrooptische Eigenschaften von N1-N4 und P1A-P4**

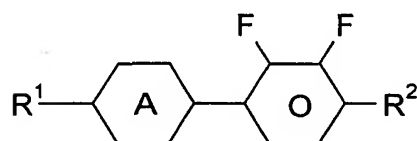
	N1	P1A	P1B	N2	P2	N3	P3	N4	P4
$\Delta n$	0,0822	0,0822	0,0822	0,083	0,083	0,0996	0,0996	0,1023	0,1023
d [ $\mu\text{m}$ ] <sup>1)</sup>	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,3	3,3	3,2	3,2
d $\cdot\Delta n$	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
tilt [°]	89,5	85,0	84,5	89,8	83,7	89,2	83,9	89,6	82,9
V10 [V]	2,57	2,35	2,34	2,63	2,36	2,95	2,73	2,22	1,95
V25 [V]	2,78	2,58	2,59	2,82	2,62	3,17	3,00	2,39	2,19
V50 [V]	3,29	3,12	3,21	3,33	3,22	3,77	3,68	2,85	2,76
V90 [V]	4,85	4,6	4,84	4,66	4,68	5,44	5,39	4,19	4,45
$\tau$ [ms] V0-V90	30	22	21	40	25	13	12	19	15
$\tau$ [ms] V25-V50	59	52	47	64	61	36	29	42	33

20 <sup>1)</sup> d = Schichtdicke des FK-Mediums

Die Schwellenspannungen der Mischungen P1A-P4 mit polymerisierten Verbindungen sind in allen Beispielen gegenüber der jeweiligen Ausgangsmischung N1-N4 erniedrigt. Weiterhin wurden alle Schaltzeiten, insbesondere auch die Graustufenschaltzeiten (gezeigt am Beispiel V25-V50), deutlich verringert.

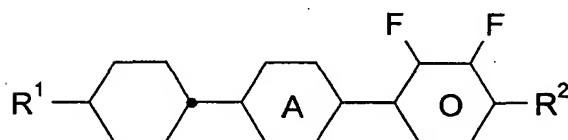
# Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

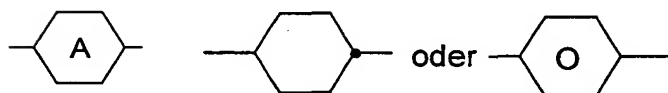
eine oder mehrere Verbindungen der Formel II



II

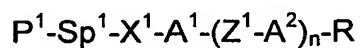
sowie eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen enthält, worin

$R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und



bedeuten.

2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbaren Verbindungen ausgewählt sind aus Formel I\*



I\*

worin

- 5                    R                    H, F, Cl, CN, SCN, SF<sub>5</sub>H, NO<sub>2</sub>, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CH=CH-, -CO-, -OCO-, -COO-, -O-COO-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder -X<sup>2</sup>-Sp<sup>2</sup>-P<sup>2</sup>,
- 10                    P und P<sup>2</sup>                jeweils unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe,
- 15                    Sp<sup>1</sup> und Sp<sup>2</sup>            jeweils unabhängig voneinander eine Abstandshaltergruppe oder eine Einfachbindung,
- 20                    X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup>                jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -CO-NR<sup>0</sup>-, -NR<sup>0</sup>-CO-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -SCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>S-, -CH=CH-COO-, -OOC-CH=CH- oder eine Einfachbindung,
- 25                    A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup>                jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl oder Indan-2,5-diyl, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch
- 30                    L                          F, Cl, CN oder Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylcarbonlyoxy mit 1 bis 7 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können,
- 35

$Z^1$  -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -SCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>S-, -CF<sub>2</sub>O-, -OCF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>S-, -SCF<sub>2</sub>-,  
 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-,  
 CR<sup>0</sup>R<sup>00</sup> oder eine Einfachbindung, und

$R^0$  und  $R^{00}$  jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

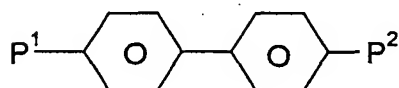
$n$  0, 1 oder 2

bedeuten.

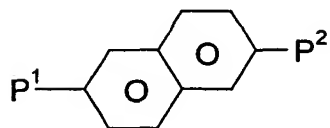
3. Medium nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbaren Verbindungen ausgewählt sind aus den folgenden Formeln



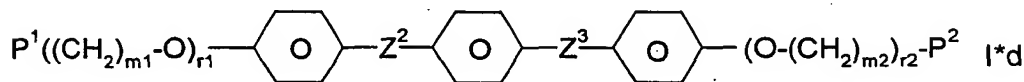
I\*a



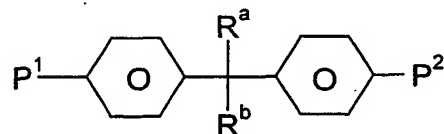
I\*b



I\*c

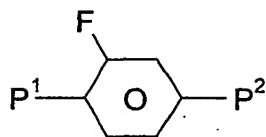


I\*d



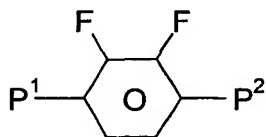
I\*e





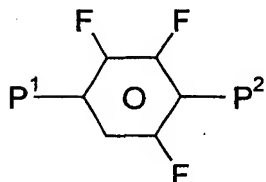
I\*f

5



I\*g

10



I\*h

15

worin  $P^1$  und  $P^2$  die in Formel I\* angegebene Bedeutung besitzen,  $Z^2$  und  $Z^3$  jeweils unabhängig voneinander eine der für  $Z^1$  in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen,  $m_1$  und  $m_2$  jeweils unabhängig voneinander 1 bis 8 bedeuten,  $r_1$  und  $r_2$  jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, und  $R^a$  und  $R^b$  jeweils unabhängig voneinander H oder  $CH_3$  bedeuten.

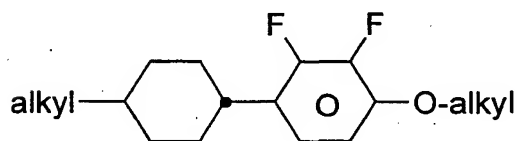
20

4. Medium nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $P^1$  und  $P^2$  Acrylat, Methacrylat, Vinyl, Vinyloxy, Propenylether oder Epoxy bedeuten.

25

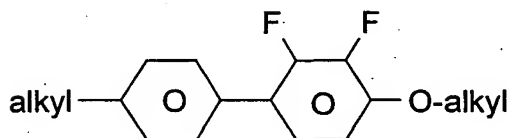
5. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I und II ausgewählt sind aus den folgenden Formeln

30

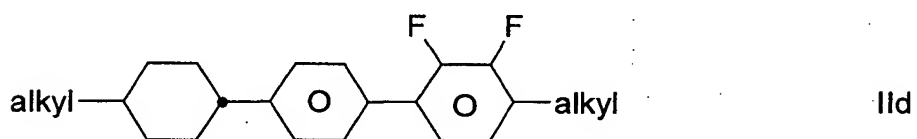
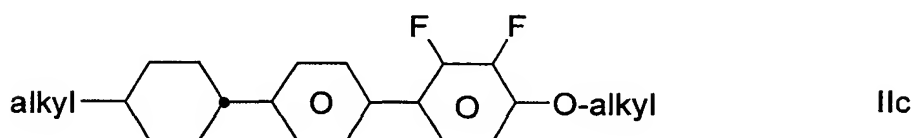
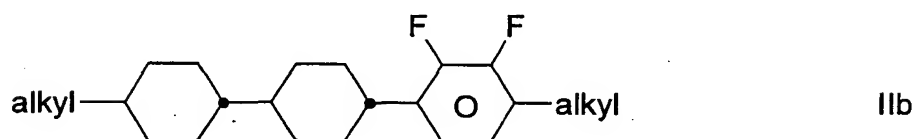
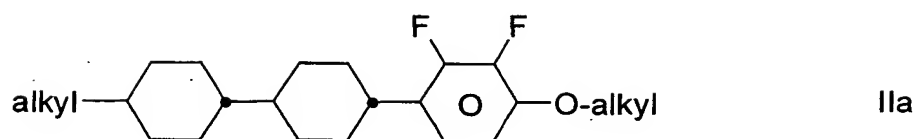


Ia

35

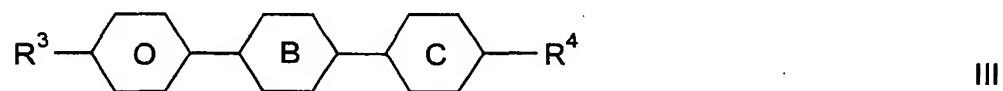


Ib

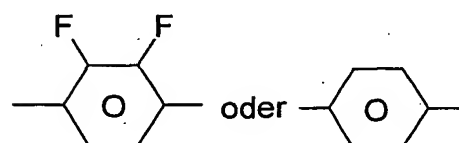


worin alkyl C<sub>1-6</sub>-alkyl bedeutet.

6. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel III enthält



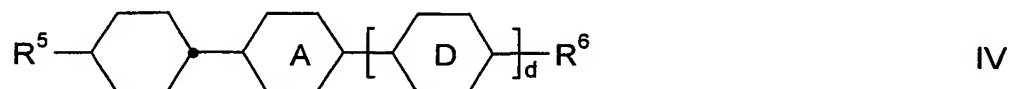
worin R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> eine der für R<sup>1</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und



bedeuten.

5

7. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV enthält

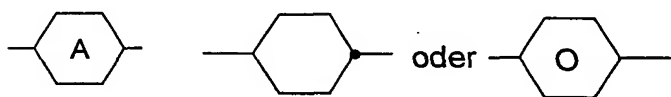


10

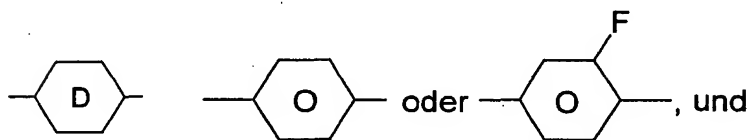
worin

$R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander eine der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

15



20



d 0 oder 1 bedeuten.

25

30

8. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus 1 bis 4 Verbindungen der Formel I, 1 bis 6 Verbindungen der Formel II, 1 bis 5 Verbindungen der Formel IV und 1 oder 2 polymerisierbaren Verbindungen besteht.

9. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus

35

15-40 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I,

20-60 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel II,

20-50 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel IV, und

5 0.1-2 % einer oder mehrerer polymerisierbarer Verbindungen der Formel I\*

besteht.

10 10. Elektrooptische Anzeige mit einer Aktivmatrix-Addressierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.

15 11. Elektrooptische Anzeige nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf dem ECB-, VA-, MVA-, PVA-, DAP- oder CSH-Effekt beruht.

20

25

30

35

### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie enthaltend eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen, sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

5  
10

15

20

25

30

35